

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭63-154781

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 09 J 7/02

識別記号

1 0 1  
J K L

庁内整理番号

A-6770-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)6月28日

審査請求 有 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 感熱性粘着材料

⑯ 特 願 昭61-300852

⑰ 出 願 昭61(1986)12月17日

⑱ 発 明 者	君 村 享 美	東京都港区赤坂4丁目10番33号	ヘキスト合成株式会社内
⑱ 発 明 者	平 野 隆 康	東京都港区赤坂4丁目10番33号	ヘキスト合成株式会社内
⑱ 発 明 者	加 持 真 人	東京都港区赤坂4丁目10番33号	ヘキスト合成株式会社内
⑲ 出 願 人	ヘキスト合成株式会社	東京都港区赤坂4丁目10番33号	
⑳ 代 理 人	弁理士 朝日奈 宗太	外1名	

## 明 細 書

記載の感熱性粘着材料。

## 1 発明の名称

感熱性粘着材料

## 2 特許請求の範囲

## 1 A 基材と

B その上に設けた粘着付与剤30重量%以上と  
残部結合剤からなる下層とC 下層の上に設けた微粉末状の固型可塑剤と  
所望により結合剤からなり、固型可塑剤は下  
層の粘着付与剤と互いに相溶性があり、かつ  
下層の粘着付与剤の重量に対して 0.4~ 1.6  
倍の量である上層

とからなる感熱性粘着材料。

2 粘着付与剤が融点50~ 100℃の変性ロジン  
系化合物またはフェノール樹脂系化合物から  
選んだ1又は2以上である特許請求の範囲第  
1項記載の感熱性粘着材料。

3 基材が合成紙である特許請求の範囲第1項

## 3 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

本発明は、紙、布、フィルムなどを支持体と  
した粘着ラベル・シート製品に関する。さらに  
詳しくは、剥離紙の要らない粘着材料に係るも  
のである。

〔従来技術とその欠点〕

従来、粘着ラベル・シート製品としては、紙、  
布、フィルムなどの基材の上に粘着剤層を設け、  
その表面を離型紙でカバーされているものが一  
般的である。カバーに用いる離型紙は離型性の  
あるシリコーン樹脂などで表面処理した紙であ  
るが、この離型紙が粘着ラベル・シート製品の  
コストに占める割合は大きくて無視できないも  
のであるばかりでなく、使用時における剥離作  
業、使用後における廃棄処分にも多くの手数を  
要するものであり、剥離紙を使用しない粘着ラ  
ベル・シート製品の出現が望まれていた。

離型紙を使用しない粘着ラベル・シート製品の一例として、感圧性接着剤層の代りに、感熱ディレイドタック型粘着剤層を設けたものがある。感熱ディレイドタック型粘着剤とは、固型可塑剤をビニル系、アクリル系、エチレン-酢酸ビニル系などの重合性水性エマルジョンやスチレンブタジエンゴムなどの合成ゴムラテックス中に微粒化分散したもので、これを基材に塗布乾燥すると、固型可塑剤がブロッキング防止剤として作用し、特別の離型紙の貼合せなどは不要の粘着ラベル・シート製品となる。使用に当っては、固型可塑剤の融点以上に加熱することにより、溶解した可塑剤が共存するポリマーを可塑化して粘着性が発現するものである。

しかし乍ら、これにはつぎのごとき欠点がある。すなわち、加熱によって活性化された粘着性の持続期間に制約があり、粘着後、時間の経過とともに非粘着化していくことである。

これらの欠点の主たる原因は、用いた固型可塑剤が一旦溶解してポリマーを可塑化したのち

に、徐々に再結晶していくためであるとして、共存するポリマーと固型可塑剤の相溶性を高める方法や、各種添加剤の添加による結晶化防止の方法が試みられたが、表面のブロッキング性との関連において、半永久的な粘着活性状態を維持することおよび時間の経過とともに起る非粘着化を防止することができなかった。しかも、被着体としては紙、布、ガラス、木材、ポリアミド、ポリエステル、ABS樹脂などには十分接着するが、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系プラスチックに対して実用的な接着状態を求めることは著しく困難であるという欠点があった。

#### 〔課題解決の手段〕

本発明者らはかかる問題点に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、紙、布、フィルムなどの基材の上に粘着付与剤を特定量含有する組成物の層を設け、その上にこの粘着付与剤と相溶性のよい固型可塑剤の微粉末を主成分とする組成物の層を設け、粘着付与剤と固型可塑剤との重量割合

を特定の範囲にすることにより、室温においては離型紙を使用しなくてもブロッキングを起さず、しかも加熱によって上層が速やかに溶解するとともに下層に混溶し、半永久的な粘着活性の表面を形成することを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、A基材と、Bその上に設けた粘着付与剤30重量%以上と残部結合剤からなる下層と、C下層の上に設けた微粉末状の固型可塑剤と所望により結合剤からなり、固型可塑剤は下層の粘着付与剤と互いに相溶性があり、かつ下層の粘着付与剤の重量に対して0.4~

1.6倍の量である上層とからなる感熱性粘着材料である。

本発明の感熱性粘着材料とは、室温ではブロッキングせず、加熱によって半永久的な粘着表面を呈する粘着シート、粘着テープ、粘着プレートなどの粘着材料を総称する。

本発明の感熱性粘着材料が室温ではブロッキングしないのは、固型可塑剤の微粒子が表面に

密に並んでいるためであり、加熱によって半永久的な粘着活性を発現するのは、加熱によって微粉末状の固型可塑剤がきわめて速やかに溶解して下層に溶け込み、下層中の粘着付与剤と混溶して強い粘着性の層を形成し、しかも特定の割合で粘着付与剤と混溶した固型可塑剤は、長期間に亘って殆んど再結晶せず、析出してこないため粘着力が持続されるのである。

本発明で用いる基材としては紙、布、木、合板、不織布、金属フویل、プラスチックフィルム、合成紙などがある。ことに合成紙はプラスチックフィルムに比べるとハジキがなくて均一に塗工でき、紙に比べると吸水によるしわの発生がないのでダイレクト塗工ができるなど、きわめて有利である。

本発明で用いる粘着付与剤としては、融点が50~100℃の変性ロジン系化合物、たとえば部分水添ロジン、完全水添ロジン、重合ロジンなど、およびフェノール樹脂系化合物、たとえばテルペンフェノール、アルキルフェノール、変

性フェノールなどであって、後記する固型可塑剤と互いに相溶性のものが適当である。融点が50℃未満のものは、これを用いて作った感熱性粘着材料の耐ブロッキング性が不良となり、また融点が100℃を超えるものを用いると、えられた感熱性粘着材料は加熱による粘着活性が不良となり、タックが発現しにくくなる。

下層中に粘着付与剤を少なくとも30重量%含有させるのは、30重量%未満では後述する上層中の固型可塑剤が加熱によって溶解して下層中の粘着付与剤と混合しても、十分な粘着力が出ないので、とくに対オレフィンフィルム接着力がなく、又、えられた粘着活性も半永久的に持続することがきわめて困難となるからである。下層中の粘着付与剤の量は、理論的には100%であってもよいが、粘着付与剤自体単独では室温で固体であるものが多く、脆ろくてかつ基材に対する接着性も乏しいので、結合剤として70重量%以下の合成樹脂を配合した組成物で下層を形成する必要がある。

トリ安息香酸トリメチルプロパン (GMTB)	81
ジメチルイソフタレート (DMIP)	66~67
N-シクロヘキシル-p-トルエン	
スルホンアミド	86
o-およびp-トルエンスルホンアミド	105
フタル酸ジフェニル (DPP)	65
フタル酸ジメチルシクロヘキシル	50以上
テトラ安息香酸ペンタエリトリット (PETB)	"
トリシクロヘキシルシトレート	"
サクロースベンゾエート	"

などである。

このうち、本発明で用いることのできる固型可塑剤は、前記した粘着付与剤と互いに相溶性のものである。

互いに相溶性であるか否かは、つぎの如くすれば簡単に判明する。すなわち、同量の固型可塑剤と粘着付与剤を採取し、互いに溶解して混合したのを室温に放置し、経時での固型可塑剤の結晶化を観察すればよい。

粘着付与剤の結合剤として用いる合成樹脂としては、アクリル酸エステル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル樹脂、スチレン-ブタジエンゴム、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニル-アクリル酸エステル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、エチレン-塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、エチレン-塩化ビニル樹脂、エチレン-アクリル酸エステル樹脂、エチレン-アクリル樹脂、ポリブタジエン、ブチルゴム、ウレタン樹脂、スチレン-イソブレンブロックポリマーなどがあり、これらの水性エマルジョン又は有機溶剤溶液が適当である。結合剤として水性エマルジョン系を用いるときは、粘着付与剤を予め微粉砕しておくか、又は水性分散液状にしておく必要がある。

本発明でいう固型可塑剤としては、室温において固体の可塑剤であり、例えば

	融点 (℃)
フタル酸ジシクロヘキシル (DCHP)	64
トリ安息香酸グリセロール (GTB)	71

粘着付与剤と固型可塑剤の好適な組合せの例を挙げるとつぎのごとし。

DCHP/水添ロジンエステル、DCHP/テンペンフェノール、DPP/水添ロジンエステル、DPP/テルペンフェノール

下層の上に設ける微粉末状の固型可塑剤を主成分とする上層としては、先ず、固型可塑剤が十分に微粉末状でなければならない。それは加熱によって速やかに溶解し、下層の粘着付与剤に相溶しなければならないからである。その粒径は約0.5~10μmが好ましい。又、理論的には固型可塑剤単独で上層を形成してもよいが、室温では粉末のため下層に対する接着性も粉末同士の接着性もないので、30~50重量%以下の結合剤を配合して下層の上に塗工する必要がある。

固型可塑剤の結合剤としては、下層の粘着付与剤の結合剤に用いたものと同じ合成樹脂の水性エマルジョンのほか、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの水溶性樹脂の水溶液が用いられる。有機溶剤系

の結合剤を用いると、微粉末状の固型可塑剤が溶解してしまうばかりでなく、これを塗工すると下層中の粘着付与剤を溶解して粘着性の表面を形成し、ブロッキング防止層が形成されなくなる。

つぎに、下層中の粘着付与剤の固形分重量に対する上層中の固型可塑剤の固形分重量は0.4～1.6倍の範囲内にある事が必須の要件である。

1.6倍を超えるときは、加熱によって粘着活性となったのち固型可塑剤の再結晶化が進み易く、半永久的な粘着性を保持することはできない。また0.4倍未満のときは、ブロッキングし易くなるとともに、加熱によっても好適な粘着活性がえられにくくなるので不適当である。

本発明の感熱性粘着材料を製造するには、先ず、粘着付与剤の結合剤の有機溶剤溶液又は水性分散液を作り、これに粘着付与剤又はその水性分散液を固形分換算で30重量%以上加えて均一に混合して第1液を作る。別に固型可塑剤の結合剤の水性分散液又は水溶液を作り、これに

微粉末状の固型可塑剤を固形分換算で30～50重量%以上とポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルやポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロック共重合体のとき固型可塑剤の分散剤の水溶液を加えて、均一に混合して第2液を作る。このとき、微粉末状の固型可塑剤の代わりに塊状の固型可塑剤を加えて、その混合物をボールミルなどにかけて固型可塑剤を微粉砕してもよい。

つぎに、基材として紙やポリエステルフィルムなどを用い、その上に第1液を乾燥後の厚さが通常5～20 $\mu$ mになるようにロールコートやエアーナイフコートなどを用いて転写又は非転写で塗工し、乾燥して下層を形成する。ついで、第2液をエアーナイフコートやスプレーコートなどで、下層中の粘着付与剤の0.4～1.6倍量の固型可塑剤が含まれるように塗工し、乾燥して上層を形成すればよい。

もし下層を形成する第1液として水性分散液を使用する場合は、塗工した下層が部分乾燥の

状態でその上に上層を形成するための第2液の水性分散液又は水溶液をウェットオンウェット方式で塗工することができる。

本発明の感熱性粘着材料は基材の種類や厚さによりテープ状、シート状、板状のものが有り、表面がブロッキングしないので、捲取することも積み重ねることも自由にできる。

使用に当っては、その表面を加熱することにより直ちに固型可塑剤が溶解して下層の粘着付与剤を活性化し、半永久的に粘着表面を形成するから、これを被着面に接触させればよい。粘着後、長期間経過しても固型可塑剤が再結晶化することがないので剥離することがない。又、活性化した表面はきわめて粘着性が強いので、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン類にも強固に接着することができる。

つぎに実施例と比較例をあげて本発明を説明する。

#### 実施例1

(下層を形成するための第1液の調製)

50%ポリアクリル酸エステルエマルジョン	30重量部
部分水添ロジン(融点60℃)	85 "
水	85 "

を均一に混合して第1液とする。

(上層を形成するための第2液の調製)

50%スチレン-アクリル酸エステル共重合エマルジョン	30重量部
平均粒径2 $\mu$ mのDCHP	85 "
水	46 "

10%ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル水溶液	5 "
-----------------------------	-----

を均一に混合して第2液とする。

(感熱性粘着材料の製造)

厚さ100 $\mu$ mのポリエステルフィルム(PET)に第1液をロールコートで乾燥後の厚さが平均10 $\mu$ mになるように直接塗工(ダイレクトコート)し、乾燥して下層を形成した。

つぎに第2液を下層の上にエアーナイフコートで乾燥後の厚さが平均5 $\mu$ mになるように塗

工し、乾燥して上層を形成し、感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤量は下層中の粘着付与剤量の0.5倍(=固型可塑剤/粘着付与剤・重量比)に当る。

#### 実施例2

(第1液)

50%ポリアクリル酸エステルエマルジョン	80重量部
テルペンフェノール(融点90℃)	60 "
水	60 "

を均一に混合して第1液を作る。

(第2液)

50%スチレン-アクリル酸エステル共重合エマルジョン	60重量部
平均粒径5 $\mu$ mのDCHP	70 "
水	31 "

10%ポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンのブロック共重合体水溶液

5 "

ノールエーテル水溶液 5 "

を均一に混合して第2液とする。

(感熱性粘着材料の製造)

実施例1と同様にして上記第1液を用いて平均15 $\mu$ m厚の下層を形成したのち、上記第2液を用いて平均8.4 $\mu$ m厚の上層を形成して感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤量は下層中の粘着付与剤量と等量である。

#### 実施例4

(第1液)

50%エチレン-酢酸ビニル共重合エマルジョン	140重量部
テルペンフェノール(融点90℃)	30 "
水	30 "

を均一に混合して第1液を作る。

(第2液)

50%スチレン-アクリル酸エステル共重合エマルジョン	100重量部
平均粒径8 $\mu$ mのDMIP	50 "

を均一に混合して第2液を作る。

(感熱性粘着材料の製造)

実施例1と同様にして上記第1液を用いて平均10 $\mu$ m厚の下層を形成したのち、上記第2液を用いて平均8.6 $\mu$ m厚の上層を形成して感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤は下層中の粘着付与剤量と等量である。

#### 実施例3

(第1液)

50%ポリアクリル酸エステルエマルジョン	100重量部
部分水添ロジン(融点60℃)	50 "
水	50 "

を均一に混合して第1液とする。

(第2液)

20%ヒドロキシエチルセルロース	50重量部
平均粒径5 $\mu$ mのDPP	90 "
水	25 "
10%ポリオキシエチレンノニルフェ	

水 20 "

10%ポリオキシエチレンノニルフェ

ノールエーテル水溶液 5 "

を均一に混合して第2液を作る。

(感熱性粘着材料の製造)

実施例1と同様にして上記第1液を用いて平均10 $\mu$ m厚の下層を形成したのち、上記第2液を用いて平均9.0 $\mu$ m厚の上層を形成して感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤量は下層中の粘着付与剤量の1.5倍に当る。

#### 実施例5

(第1液)

実施例1の第1液と同じ。

(第2液)

50%スチレン-アクリル酸エステル共重合エマルジョン	30重量部
塊状のDCHP	85 "
水	46 "
10%ポリオキシエチレンノニルフェ	

ノールエーテル水溶液

5 "

をボールミルに仕込み、8時間ミルを回転して塊状のDCIPを平均粒径4 $\mu$ mの微粒状にして均一に混合し、第2液をえた。

(感熱性粘着材料の製造)

実施例1と同様にして上記第1液を用いて平均12 $\mu$ m厚の下層を形成したのち、上記第2液を用いて平均6.0 $\mu$ m厚の上層を形成して感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤量は下層中の粘着付与剤量の0.5倍に当る。

実施例6

(第1液)

実施例3の第1液と同じ。

(第2液)

実施例1の第2液において、平均粒径5 $\mu$ mのDCIPを用いた以外は実施例1の第2液と同じ。

(感熱性粘着材料の製造)

基材を合成紙に変えて実施例1と同様にして第1液を用いて平均15 $\mu$ m厚の下層を形成したの

実施例3の第1液と同じ。

(第2液)

実施例6の第2液と同じ。

(感熱性粘着材料の製造)

基材を上質紙に変え、第1液を乾燥後の厚さが平均10 $\mu$ mになるように転写方式で塗工し、乾燥して下層を形成した。つぎに第2液を下層の上にスプレーコーターで乾燥後の厚さが平均5.9 $\mu$ mになるように塗工し、乾燥して上層を形成し、感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤量は下層中の粘着付与剤量と等量である。

実施例9

(第1液)

実施例3の第1液と同じ。

(第2液)

実施例6の第2液と同じ。

(感熱性粘着材料の製造)

上質紙をSBRでバリアー加工した処理紙を基材とし、実施例1と同様にして第1液を用いて

ち、上記第2液を用いて平均9.0 $\mu$ m厚の上層を形成して感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤量は下層中の粘着付与剤量と等量である。

実施例7

(第1液)

実施例3の第1液と同じ。

(第2液)

実施例6の第2液と同じ。

(感熱性粘着材料の製造)

合成紙の基材に第1液を乾燥後の厚さが平均7 $\mu$ mになるように転写方式で塗工し、乾燥して下層を形成した。つぎに、第2液を下層の上にスプレーコーターで乾燥後の厚さが平均5.9 $\mu$ mになるように塗工し、乾燥して上層を形成し、感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤量は下層中の粘着付与剤量の1.4倍に当る。

実施例8

(第1液)

平均10 $\mu$ m厚の下層を形成したのち、第2液を用いて平均5.9 $\mu$ m厚の上層を形成して感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤量は下層中の粘着付与剤量と等量であった。

実施例10

(第1液)

実施例3の第1液と同じ。

(第2液)

実施例6の第2液と同じ。

(感熱性粘着材料の製造)

実施例9で用いたものと同様の処理紙を用い、実施例9と同様にして同量の第1液を塗工後、半乾燥状態のまま、その上に第2液を実施例9と同量塗工(ウェットオンウェット方式:VOV)して、下層平均10 $\mu$ m厚、上層平均5.9 $\mu$ m厚の感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤量は下層中の粘着付与剤量と等量である。

実施例11

## (第1液)

25% ポリアクリル酸エステルの有機

溶剤溶液 200重量部

部分水添ロジン(融点60℃) 50 "

を均一に混合して第1液とする。

## (第2液)

実施例6の第2液と同じ。

## (感熱性粘着材料の製造)

実施例9で用いたものと同様の処理紙を用い、第1液を乾燥後の厚さが平均10 $\mu$ mになるようにロールコーターでダイレクトコートし、乾燥して有機溶剤分を除去して下層を形成したのち、第2液をエアーナイフコーターで乾燥後の厚さが平均5.9 $\mu$ mになるように塗工し、乾燥して上層を形成し、感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤量は下層中の粘着付与剤量と等量である。

## 比較例1

## (第1液)

50% ポリアクリル酸エステルエマル

均10 $\mu$ m厚の下層を形成したのち、上記第2液を用いて平均10.6 $\mu$ m厚の上層を形成して比較のための感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤量は下層中の粘着付与剤量の1.8倍に当る。

## 比較例3

## (第1液)

実施例3の第1液と同じ。

## (第2液)

実施例1の第2液と同じ。

## (比較のための感熱性粘着材料の製造)

実施例1と同様にして上記第1液を用いて平均15 $\mu$ m厚の下層を形成したのち、上記第2液を用いて平均2.7 $\mu$ m厚の上層を形成して比較のための感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤量は下層中の粘着付与剤量の0.3倍に当る。

## 比較例4

## (第1液)

50% ポリアクリル酸エステルエマル

ジョン

160重量部

部分水添ロジン(融点60℃)

20 "

水

20 "

を均一に混合して第1液を作る。

## (第2液)

実施例1の第2液と同じ

## (比較のための感熱性粘着材料の製造)

実施例1と同様にして上記第1液を用いて平均10 $\mu$ m厚の下層を形成したのち、上記第2液を用いて平均2.4 $\mu$ m厚の上層を形成して比較のための感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤量は下層中の粘着付与剤量と等量である。

## 比較例2

## (第1液)

実施例3の第1液と同じ。

## (第2液)

実施例6の第2液と同じ。

## (比較のための感熱性粘着材料の製造)

実施例1と同様にして上記第1液を用いて平

ジョン

100重量部

脂肪族石油樹脂(融点70℃)

50 "

水

50 "

を均一に混合して第1液を作る。

## (第2液)

実施例6の第2液と同じ。

上記において、脂肪族石油樹脂は粘着付与剤の1種であるが、DCIPとは非相溶である。

## (比較のための感熱性粘着材料の製造)

実施例1と同様にして上記第1液を用いて平均10 $\mu$ m厚の下層を形成したのち、上記第2液を用いて平均5.9 $\mu$ m厚の上層を形成して比較のための感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤量は下層中の粘着付与剤量と等量である。

## 比較例5

## (第1液)

実施例3の第1液と同じ。

## (第2液)

50% スチレン-アクリル酸エステル

共重合エマルジョン	30重量部
平均粒径5 $\mu$ mのo-およびp-トルエン	
スルホンアミド	85 "
水	48 "
10%ポリオキシエチレンノニルフェ	
ノールエーテル水溶液	5 "

を均一に混合して第2液とする。

上記において、部分水添ロジンとo-およびp-トルエンスルホンアミドとは非相溶である。

(比較のための感熱性粘着材料の製造)

実施例1と同様にして上記第1液を用いて平均10 $\mu$ m厚の下層を形成したのち、上記第2液を用いて平均5.9 $\mu$ m厚の上層を形成して比較のための感熱性粘着材料をえた。

上層中の固型可塑剤量は下層中の粘着付与剤量と等量である。

#### 比較例6

(第1液)

実施例3の第1液と同じ。

(第2液)

#### (試験方法)

##### 耐ブロッキング性:

感熱性粘着材料の試験片2枚を採り、塗布面と非塗布面を重ね合わせて、50℃で30分間、静荷重500 g/cm<sup>2</sup>をかけたのち、剥離状態を観察する。

○: バリ音なしに離れる

△: バリ音を発して剥れる

×: 一部分紙屑剥離する

##### 粘着力:

J.DOV 法によりテストし、玉No. で表示する。

##### 対オレフィンフィルム接着力:

試験片の表面を120℃で20秒間加熱して表面粘性を活性化し、これを無処理のポリエチレンフィルムにより貼り合せ、直ちにその接着力を観察する。

○: 500 g/15mm以上

△: 100 g/15mm以上、500 g/15mm未満

##### 15%ポリアクリル酸エステルの有機

溶剤溶液	100重量部
平均粒径5 $\mu$ mのDCHP	85 "
有機溶剤	200 "

を混合したところ、DCHPが有機溶剤に溶解して均一な有機溶剤の第2液をえた。

(比較のための感熱性粘着材料の製造)

実施例1と同様にして上記第1液を用いて平均10 $\mu$ m厚の下層を形成したのち、上記第2液を乾燥後の厚さが平均5.9 $\mu$ mになるように塗布したところ、第2液が第1液を膨潤溶解し、表面に半永久的な粘着層を形成した。

従って、耐ブロッキング性の表面はえられなかった。なお、固型可塑剤と粘着付与剤の量は等量である。

#### 比較試験

実施例1~11、比較例1~6でえた感熱性粘着材料について、耐ブロッキング性、粘着力、対オレフィンフィルム接着力、経時粘着力を試験した。試験結果は第1表の通りであった。

×: 100 g/15mm未満

(但し、T字剥離、引張速度200cm/min)

##### 経時粘着力:

上記と同様にして貼り合せた試験片を3個作り、室温で6ヶ月放置後の接着力を測定する。

○: 500 g/15mm以上

△: 100 g/15mm以上、500 g/15mm未満

×: 100 g/15mm未満

(但し、T字剥離、引張速度200cm/min)

[以下余白]



第 1 表

組成と試験結果		実 施 例											比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6
下 層	(粘着付与剤)																	
	部分水添ロジン (重量部)	85		50		85	50	50	50	50	50	50	20	50	50		50	50
	テルペンフェノール "		60		30											50		
	脂肪族石油樹脂 "																	
	(結合性)																	
上 層	ポリアクリル酸エステル																	
	エマルジョン (固型分重量部)	15	40	50		15	50	50	50	50	50		80	50	50	50	50	50
	エチレン酢酸ビニル共重				70													
	合エマルジョン "																	
	ポリアクリル酸エステル											50						
(平均厚さ) (μm)		10	10	15	10	12	15	7	10	10	10	10	10	10	15	10	10	10
基 材	(固型可塑剤)																	
	DCHP (重量部)	85	70			85	85	85	85	85	85	85	85	85	85			85
	DPP "			90														
	DMIP "				50													
	α-およびp-トルエン																85	
(固型可塑剤の平均粒径) (μm)		2	5	5	8	4	5	5	5	5	5	5	2	5	2	5	5	5
下 層	(結合剤)																	
	スチレン-アクリル酸エス																	
	テル共重合エマルジョン (固型分重量部)	15	30		50	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	ヒドロキシチエルセルロ			10														
	ース水溶液 "																	
(平均厚さ) (μm)		5.0	8.6	8.4	9.0	6.0	9.0	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	2.4	10.6	2.7	5.9	5.9	5.9
固型可塑剤/粘着付与剤・重量比 (倍)		0.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0	1.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.6	0.3	1.0	1.0	1.0
基 材		PET	PET	PET	PET	PET	合成紙	合成紙	紙	処理紙	処理紙	処理紙	PET	PET	PET	PET	PET	PET
下層の塗工方法		D (ダイレクトコート)							乾写	乾写	D	VUV	D	D	D	D	D	D
試 験	耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	粘着力 (玉No.)	10	12	16	18	10	16	18	18	16	10	16	2	12	0	0	2	16
	対オレフィンフィルム接着力	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	△	○
	経時粘着力	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	○

(評 価)

第1表から明らかなように、本発明の感熱性粘着材料は耐ブロッキング性がきわめてよいので、捲取りや積み重ねる時も離型紙を必要とせず、表面を加熱するだけで半永久的な粘着活性を示し、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィンフィルムへの接着性がすぐれ、接着後も半永久的に剥離しない。

比較例1から明らかなように、下層中の粘着付与剤の含有割合が30重量%以下のときは、上層に微粒状の固型可塑剤を等量含む層を形成しても、粘着力、耐オレフィン接着力、経時粘着力はきわめて悪い。又、比較例2～3から明らかなように固型可塑剤量と粘着付与剤量の比が本発明の範囲外の場合も不十分な結果となる。比較例4～5は、固型可塑剤と粘着付与剤が非相溶の場合であるが、耐ブロッキング性以外はいずれも不満足である。比較例5は、DCHPの有機溶剤溶液を用いて上層上にDCHPのフィルム形成しようとしたが、塗工と同時に下層の粘着付

与剤を活性化し、粘着表面を形成した。すなわち、耐ブロッキング層は形成されなかった。

特 許 出 願 人  
代理人 井 理 士

ヘキスト合成株式会社  
朝日奈宗太 ほか1名



手続補正書 (自発)

5 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

昭和62年1月27日

特許庁長官 黒田 明雄 殿



6 補正の内容

(1) 明細書28頁11行の「第1液」を「下層」と補正する。

以 上

1 事件の表示

昭和61年特許願第300852号

2 発明の名称

感熱性粘着材料

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都港区赤坂4丁目10番33号

名 称 ヘキスト合成株式会社

代表者 高 原 武

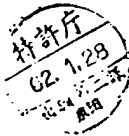
4 代 理 人 〒 540

住 所 大阪市東区谷町2丁目37番地 NSビル

氏 名 (6522) 弁理士 朝 日 宗 太

電話 (06) 943-8922 (代)

ほか1名



PTO 03-0019

CY=JP DATE=19880628 KIND=A  
PN=63-154781

HEAT-SENSITIVE ADHESIVE STOCK  
[Kan'netsusei Nen'chaku Zairyo]

Michiyoshi Kimimura, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D. C.                      October 2002

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10):	JP
DOCUMENT NUMBER	(11):	63154781
DOCUMENT KIND	(12):	A
	(13):	PUBLISHED UNEXAMINED APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43):	19880628
PUBLICATION DATE	(45):	
APPLICATION NUMBER	(21):	61300852
APPLICATION DATE	(22):	19861217
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	C09J 7/02
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	
PRIORITY NUMBER	(31):	
PRIORITY DATE	(32):	
INVENTORS	(72):	KIMIMURA, MICHİYOSHI; HIRANO, TAKAYASU; KAJI MAKOTO
APPLICANT	(71):	HOECHST GOSEI KK.
TITLE	(54):	HEAT-SENSITIVE ADHESIVE STOCK
FOREIGN TITLE	[54A]:	Kan'netsusei Nen'chaku Zairyo

## 1. Title

Heat-sensitive Adhesive Stock

## 2. Claims

(1) A heat-sensitive adhesive stock composed of (A) a substrate, (B) a lower layer that is provided on the substrate and that is comprised of 30 % or more by weight of a tackifier, the remainder being a binder, and (C) a top layer that is provided on the lower layer and that is comprised of a powder-form solid plasticizer and, if desired, a binder, said solid plasticizer being miscible with the tackifier of the lower layer and in a quantity that is 0.4 to 1.6 times the weight of the tackifier of the lower layer.

(2) The heat-sensitive adhesive stock stated in Claim 1, wherein the tackifier is one or more compound selected from modified rosin-based compounds or phenol resin-based compounds having a melting point of 50 to 100° C.

(3) The heat-sensitive adhesive stock stated in Claim 1, wherein the substrate is synthetic paper.

## 3. Detailed Description of the Invention

## [Objectives of the Invention]

The present invention pertains to adhesive label/sheet products that have paper, cloth, film, etc., as the support body. More specifically, it pertains to an adhesive material that does

---

\*Number in the margin indicates pagination in the foreign text.

not require release liner.

[Prior Art and Shortcomings Thereof]

Conventional adhesive label/sheet products commonly have an adhesive layer formed on a substrate, such as paper, cloth, film, etc., and their surface is covered with release liner. The release liner used as a cover is paper whose surface is treated with a silicone resin, etc., having a releasing property. This release liner not only makes up a considerable portion of the cost of adhesive label/sheet products and thus is not negligible, but it is also troublesome in that it requires a peeling step when the product is to be used and must be disposed of after use. Therefore, there is a desire for the advent of adhesive label/sheet products that do not use release liner.

One example of adhesive label/sheet products without release 584 liner is a product that has a heat-sensitive delayed-tack adhesive layer in place of a pressure-sensitive adhesive layer. Heat-sensitive delayed-tack adhesives are adhesives formulated by atomizing and dispersing a solid plasticizer in a vinyl-based, acrylic-based, or ethylene/vinyl acetate-based polymerizable aqueous emulsion or in a latex of synthetic rubber, such as styrene butadiene rubber, etc. When this is applied and dried onto a substrate, the solid plasticizer functions as a blocking inhibitor, thus forming adhesive label/sheet products that do not require the application of release liner. To use these products, they are heated to a temperature higher than the melting point of the solid plasticizer, and the melted plasticizer plasticizes the coexisting

polymer, thereby exhibiting tackiness.

This type of product, however, has the following shortcoming. The tackiness activated by heating has a limited duration, and the adhesive loses its tackiness over time after it has been made tacky.

Based on the idea that this problem is mainly caused by the gradual recrystallization of the polymer by the solid plasticizer after the melted solid plasticizer has plasticized the polymer, it has been attempted to improve the miscibility of the solid plasticizer and the coexisting polymer or to prevent the recrystallization by the addition of various additives. These methods, however, cannot sustain a semipermanent tackiness-activated state in connection with the blocking property of the surface or prevent the loss of tackiness over time. There is another shortcoming in that the resulting products adhere well to paper, cloth, glass, wood, polyamides, polyesters, ABS resins, etc., but it is extremely difficult to make them adhere to polyolefin plastics, such as polyethylene, polypropylene, etc., sufficiently enough for practical use.

#### [Means of Solving the Problems]

In view of these problems, the present inventors researched extensively and, as a result, learned that, when a layer of a composition that contained a tackifier in a specific quantity was formed on a substrate, such as paper, cloth, film, etc., and over this layer was provided a layer of a composition whose main component was an impalpable solid plasticizer that was highly

miscible with this tackifier, the weight ratio of the tackifier to the solid plasticizer being set in a specific range, blocking did not take place at room temperature even if no release liner was used, and the upper layer quickly melted by heating and simultaneously mixed with the lower layer, thereby forming a semipermanent tackiness-activated surface; thus, the present invention was completed.

More specifically, the present invention is a heat-sensitive adhesive stock composed of (A) a substrate, (B) a lower layer that is provided on the substrate and that is comprised of 30 % or more by weight of a tackifier, the remainder being a binder, and (C) a top layer that is provided on the lower layer and that is comprised of a powder-form solid plasticizer and, if desired, a binder, said solid plasticizer being miscible with the tackifier of the lower layer and in a quantity that is 0.4 to 1.6 times the weight of the tackifier of the lower layer.

The heat-sensitive adhesive stock of the present invention encompasses adhesive stock, such as adhesive sheets, adhesive tapes, adhesive plates, etc., that do not undergo blocking at room temperature but form a semipermanent tacky surface when heated.

The heat-sensitive adhesive stock of the present invention does not undergo blocking at room temperature due to the fact that the fine particles of the solid plasticizers line up on the surface. The reason why it exhibits a semipermanent tackiness activity when heated is that the impalpable solid plasticizer melts extremely quickly when heated and melts into the lower layer, in



which it mixes/melts with the tackifier in the lower layer, thereby forming a highly tacky layer and also that almost no recrystallization and deposition of the solid plasticizer that is mixed/melted with the tackifier in a specific ratio occurs, thereby sustaining the tackiness.

The substrate used in the present invention includes paper, cloth, wood, plywood, nonwoven cloth, metal foil, plastic film, synthetic paper, etc. Synthetic paper, in particular, is advantageous because, for example, it shows less crawling than plastic films and, consequently, can be applied uniformly and wrinkles less from water absorption than paper, which makes direct application possible.

Suitable as the tackifier used in the present invention are modified rosin-based compounds, such as partially hydrogenated rosin, completely hydrogenated rosin, polymerized rosin, etc., and phenol resin-based compounds, such as terpene phenol, alkyl phenol, modified phenol, etc., both kinds of compounds having a melting point of 50 to 100° C and being miscible with the solid /585 plasticizers described later. Tackifiers whose melting point is below 50° C causes the resulting heat-sensitive adhesive stock to have a poor blocking property, while the use of tackifiers having a melting point exceeding 100° C causes the resulting heat-sensitive adhesive stock to have a poor tackiness activation, thereby making it difficult to achieve tackiness.

The reasons for incorporating a minimum of 30 % by weight of a tackifier in the lower layer are, first, that less than 30 % by

weight does not yield sufficient tackiness, even if the upper-layer solid plasticizer mentioned later is melted with heat and mixed with the lower-layer tackifier, thus exhibiting no bonding strength, especially to olefin films, and, second, that the obtained tackiness activity is extremely difficult to sustain semipermanently. The quantity of the tackifier in the lower layer can be 100 % theoretically, but many tackifiers by themselves are solid at room temperature, and they are brittle and exhibit poor adhesion to substrates. For these reasons, the lower layer must be formed from a compound in which 70 % by weight or less of a synthetic resin is incorporated as a binder.

Synthetic resins used as the binder of the tackifier include acrylic acid ester resins, styrene-acrylic acid ester resins, styrene-butadiene rubber, vinyl acetate resins, vinyl acetate-acrylic acid ester resins, ethylene-vinyl acetate resins, ethylene-vinyl chloride-vinyl acetate resins, ethylene-vinyl chloride resins, ethylene-acrylic acid ester resins, ethylene-acrylic acid resins, polybutadiene, butyl rubber, urethane resins, styrene-isoprene block polymers, etc., and aqueous emulsions or organic solvent solutions thereof are suitable. If the aqueous emulsion type is to be used as the binder, the tackifier must be pulverized or formed into an aqueous dispersion in advance.

The solid plasticizer in the present invention is a plasticizer that is solid at room temperature, some examples of which include the following:

	Melting Point (° C)
dicyclohexyl phthalate (DCHP)	64
glycerol tribenzoate (GTB)	71
trimethyl propane tribenzoate (GMTB)	81
dimethyl isophthalate (DMIP)	66-67
N-cyclohexyl-p-toluene sulfonamide	86
o- and p-toluene sulfonamide	105
diphenyl phthalate (DPP)	65
dimethyl cyclohexyl phthalate	50 or higher
pentaerythritol tetrabenzoate (PETB)	"
tricyclohexyl citrate	"
sucrose benzoate	"

and the like.

Of these, the solid plasticizers that can be used in the present invention are those that are miscible with the aforesaid tackifiers.

The presence or absence of miscibility can be checked easily by the following method. After a solid plasticizer and tackifier sampled in an equal quantity are melted and mixed, the mixture is left standing, during which the crystallization of the solid plasticizer over time is observed.

The ideal tackifier-solid plasticizer combinations include DCHP/hydrogenated rosin ester, DCHP/terpene phenol, DPP/hydrogenated rosin ester, and DPP/terpene phenol.

With respect to the upper layer having an impalpable solid plasticizer as the main component that is formed over the lower layer, a first requirement is that the solid plasticizer is in a completely impalpable powder form, because it must melt quickly when heated and become miscible with the tackifier in the lower layer. The particle size is preferably from about 0.5 to 10  $\mu\text{m}$ . The upper layer can be formed from the solid plasticizer alone, theoretically, but it has no adhesion to the lower layer nor

adhesion between the powder particles because it is in a powder form at room temperature; therefore, it is necessary to incorporate 30 to 50 % by weight of a binder so as to apply the solid plasticizer over the lower layer.

Used as the binder of the solid plasticizer are, in addition to aqueous emulsions of the synthetic resins used as the binder for the tackifier of the lower layer, aqueous solutions of water-soluble resins, such as hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, etc. If an organic solvent-based binder is used, the impalpable solid plasticizer dissolves. Moreover, when it is /586 applied, it dissolves the tackifier in the lower layer, thereby forming a sticky surface instead of a blocking-inhibiting layer.

Another essential condition is to set the solid-content weight of the solid plasticizer in the upper layer to 0.4 to 1.6 times that of the tackifier.

If the quantity exceeds 1.6 times, after the tackiness is activated by heating, the recrystallization of the solid plasticizer readily proceeds; thus, it is not possible to maintain semipermanent tackiness. A quantity less than 0.4 times is not appropriate because blocking takes place easily and suitable tackiness activation cannot be achieved by heating.

The heat-sensitive adhesive stock of the present invention is formulated as follows. First of all is prepared an organic solvent solution or aqueous dispersion of the binder for the tackifier, to which the tackifier or an aqueous dispersion thereof is added 30 % or more by weight in terms of solid content, and the mixture is

uniformly mixed, thereby formulating a first liquid. Separately, an aqueous dispersion or aqueous solution of the binder for the solid plasticizer is prepared, to which are added 30 to 50 % by weight of impalpable solid plasticizer, in terms of solid content, and an aqueous solution of a dispersant for the solid plasticizer, such as polyoxyethylene nonyl phenol ether or a polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymer, and the mixture is uniformly mixed, thereby obtaining a second liquid. Here, instead of the impalpable solid plasticizer, solid plasticizer lumps may be added, and the mixture may be put through a ball mill, etc., to pulverize the solid plasticizer.

Next, using paper, polyester film, etc., as the substrate, the first liquid is applied with a roll coater, air-knife coater, etc., in a transfer or non-transfer mode, so as to set the dried thickness usually to 5 to 20  $\mu\text{m}$ , and the coat is dried, thereby forming the lower layer. Thereafter, the second liquid is applied with an air-knife coater, spray coater, etc., so as to set the quantity of the solid plasticizer to 0.4 to 1.6 times that of the tackifier in the lower layer, and the coat is dried, thereby forming the upper layer.

In the case of using an aqueous dispersion as the first liquid for forming the lower layer, the second liquid for forming the upper layer can be applied when the applied lower layer is only partially dried according to a wet-on-wet method.

The heat-sensitive adhesive stock of the present invention comes in a tape form, sheet form, or plate form depending on the

kind or thickness of the substrate, and, since the surface does not undergo blocking, it can be wound up or stacked freely.

To use it, since heating the surface causes the solid plasticizer to melt immediately and activate the tackifier in the lower layer, thereby forming a semipermanent tacky surface, this surface is brought into contact with the surface of an adherend. After the surface becomes tacky, the solid plasticizer does not recrystallize over the passage of time; therefore, the product does not peel off. Since the activated surface exhibits strong tackiness, the product can adhere firmly to polyolefins, such as polyethylene, polypropylene, etc.

The following explains the present invention, referring to working examples and comparative examples.

#### Working Example 1

(Formulation of a first solution for forming the lower layer)

50 % polyacrylic acid ester emulsion	30 parts by weight
Partially hydrogenated rosin (melting point: 60° C)	85 parts by weight
Water	85 parts by weight

The above ingredients were uniformly mixed, thereby formulating a first liquid.

(Formulation of a second liquid for forming the upper layer)

50 % styrene/acrylic acid ester copolymer emulsion	30 parts by weight
DCHP having an average particle size of 2 $\mu$ m	85 parts by weight
Water	46 parts by weight
10 % polyoxyethylene nonylphenolether aqueous solution	5 parts by weight

The above ingredients were uniformly mixed, thereby formulating a second liquid.

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock)

The first liquid was applied directly (direct coating) to 100  $\mu\text{m}$ -thick polyester film (PET) with a roll coater so as to set the thickness after drying to an average of 10  $\mu\text{m}$  and was dried, thereby forming a lower layer.

Next, the second liquid was applied over the lower layer with an air-knife coater so as to set the dried thickness to an average of 5  $\mu\text{m}$  and was dried, thereby forming an upper layer. /587  
Thus, heat-sensitive adhesive stock was prepared.

The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was 0.5 times (= solid plasticizer/tackifier, weight ratio) that of the tackifier in the lower layer.

#### Working Example 2

(A first liquid)

50 % polyacrylic acid ester emulsion	80 parts by weight
Terpene phenol (melting point: 90° C)	60 parts by weight
Water	60 parts by weight

The above ingredients were uniformly mixed, thereby formulating a first liquid.

(A second liquid)

50 % styrene/acrylic acid ester copolymer emulsion	60 parts by weight
DCHP having an average particle size of 5 $\mu\text{m}$	70 parts by weight
Water	31 parts by weight
10 % aqueous solution of a polyoxyethylene/polyoxypropylene block copolymer	5 parts by weight

The above ingredients were uniformly mixed, thereby formulating a second liquid.

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock)

In the same manner as in Working Example 1, a lower layer having an average thickness of 10  $\mu\text{m}$  was formed using the aforesaid first liquid, after which an upper layer having an average thickness of 8.6  $\mu\text{m}$  was formed using the aforesaid second liquid, thereby obtaining heat-sensitive adhesive stock. The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was the same as that of the tackifier in the lower layer.

### Working Example 3

(A first liquid)

50 % polyacrylic acid ester emulsion	100 parts by weight
Partially hydrogenated rosin (melting point: 60° C)	50 parts by weight
Water	50 parts by weight

The above ingredients were uniformly mixed, thereby formulating a first liquid.

(A second liquid)

20 % hydroxyethyl cellulose	50 parts by weight
DPP having an average particle size of 5 $\mu\text{m}$	90 parts by weight
Water	25 parts by weight
10 % aqueous solution of polyoxyethylene nonylphenolether	5 parts by weight

The above ingredients were uniformly mixed, thereby formulating a second liquid.

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock)

In the same manner as in Working Example 1, a lower layer having an average thickness of 15  $\mu\text{m}$  was formed using the aforesaid first liquid, after which an upper layer having an average thickness of 8.4  $\mu\text{m}$  was formed using the aforesaid second liquid,



thereby obtaining heat-sensitive adhesive stock.

The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was the same as that of the tackifier in the lower layer.

#### Working Example 4

(A first liquid)

50 % ethylene/vinyl acetate copolymer emulsion	140 parts by weight
Terpene phenol (melting point: 90° C)	30 parts by weight
Water	30 parts by weight

The above ingredients were uniformly mixed, thereby formulating a first liquid.

(A second liquid)

50 % styrene-acrylic acid ester copolymer emulsion	100 parts by weight
DMIP having an average particle size of 8 $\mu$ m	50 parts by weight
Water	20 parts by weight
10 % aqueous solution of polyoxyethylene nonylphenolether	5 parts by weight

The above ingredients were uniformly mixed, thereby formulating a second liquid.

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock)

In the same manner as in Working Example 1, a lower layer having an average thickness of 10  $\mu$ m was formed using the aforesaid first liquid, after which an upper layer having an average thickness of 9.0  $\mu$ m was formed using the aforesaid second liquid, thereby obtaining heat-sensitive adhesive stock.

The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was 1.5 times that of the tackifier in the lower layer.

### Working Example 5

(A first liquid)

The same as the first liquid of Working Example 1.

(A second liquid)

50 % styrene/acrylic acid ester copolymer emulsion

30 parts by weight

DCHP lumps

85 parts by weight

Water

46 parts by weight

10 % aqueous solution of polyoxyethylene nonylphenolether

5 parts by weight /588

The above ingredients were charged into a ball mill, and the mill was run for 8 hours to pulverize the DCHP lumps into fine particles having an average particle size of 4  $\mu\text{m}$  and to mix the ingredients uniformly, thereby obtaining a second liquid.

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock)

In the same manner as in Working Example 1, a lower layer having an average thickness of 12  $\mu\text{m}$  was formed using the aforesaid first liquid, after which an upper layer having an average thickness of 6.0  $\mu\text{m}$  was formed using the aforesaid second liquid, thereby obtaining heat-sensitive adhesive stock.

The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was 0.5 times that of the tackifier in the lower layer.

### Working Example 6

(A first liquid)

The same as the first liquid of Working Example 3.

(A second liquid)

The same as the second liquid of Working Example 1, except that DCHP having an average particle size of 5  $\mu\text{m}$  was used here.

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock)

Changing the substrate to synthetic paper, heat-sensitive adhesive stock was obtained in the same manner as in Working Example 1 by forming a lower layer having an average thickness of 15  $\mu\text{m}$  from the aforesaid first liquid and subsequently by forming an upper layer having an average thickness of 9.0  $\mu\text{m}$  from the aforesaid second liquid.

The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was the same as that of the tackifier in the lower layer.

Working Example 7

(A first liquid)

The same as the first liquid of Working Example 3.

(A second liquid)

The same as the second liquid of Working Example 6.

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock)

The first liquid was applied to a synthetic-paper substrate by a transfer method so as to set the dried thickness to an average of 7  $\mu\text{m}$  and was dried, thereby forming a lower layer. Next, the second liquid was applied over the lower layer with a spray coater so as to set the dried thickness to an average of 5.9  $\mu\text{m}$  and was dried, thereby forming an upper layer. In this manner, heat-sensitive adhesive stock was obtained.

The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was 1.4 times that of the tackifier in the lower layer.

#### Working Example 8

(A first liquid)

The same as the first liquid of Working Example 3.

(A second liquid)

The same as the second liquid of Working Example 6.

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock)

Using bond paper as the substrate, the first liquid was applied by a transfer method so as to set the dried thickness to an average of 10  $\mu\text{m}$  and was dried, thereby forming a lower layer. Next, the second liquid was applied over the lower layer with a spray coater so as to set the dried thickness to an average of 5.9  $\mu\text{m}$  and was dried, thereby forming an upper layer. In this manner, heat-sensitive adhesive stock was obtained.

The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was the same as that of the tackifier in the lower layer.

#### Working Example 9

(A first liquid)

The same as the first liquid of Working Example 3.

(A second liquid)

The same as the second liquid of Working Example 6.

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock)

Using bond paper that had been subjected to a barrier treatment with SBR as the substrate, heat-sensitive adhesive stock was obtained in the same manner as in Working Example 1 by forming a lower layer having an average thickness of 10  $\mu\text{m}$  from the first liquid and subsequently by forming an upper layer having an average

thickness of 5.9  $\mu\text{m}$  from the second liquid.

The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was the same as that of the tackifier in the lower layer.

#### Working Example 10

(A first liquid)

The same as the first liquid of Working Example 3.

(A second liquid)

The same as the second liquid of Working Example 6.

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock)

Using the same treated paper as the one used in Working Example 9, the first liquid was applied in the same quantity in the same manner as in Working Example 9, and, while the first coat was still half dry, the second liquid was subsequently applied over this layer (a wet-on-wet method: WOW) in the same quantity as in Working Example 9, thereby obtaining heat-sensitive adhesive stock whose lower layer had an average thickness of 10  $\mu\text{m}$  and whose upper layer had an average thickness of 5.9  $\mu\text{m}$ .

The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was the same as that of the tackifier in the lower layer.

#### Working Example 11

(A first liquid)

/589

25 % organic solvent solution of polyacrylic acid ester

200 parts by weight

Partially hydrogenated rosin (melting point: 60° C)

50 parts by weight

The above ingredients were uniformly mixed, thereby formulating a first liquid.

(A second liquid)

The same as the second liquid of Working Example 6

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock)

Using the same treated paper as the one used in Working Example 9, the first liquid was applied with a roll coater by a direct coating method so as to set the dried thickness to an average of 10  $\mu\text{m}$  and was dried to eliminate the organic solvent, thereby forming a lower layer. Thereafter, the second liquid was applied with an air-knife coater so as to set the dried thickness to an average of 5.9  $\mu\text{m}$  and was dried, thereby forming an upper layer. In this manner, heat-sensitive adhesive stock was obtained.

The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was the same as that of the tackifier in the lower layer.

#### Comparative Example 1

(A first liquid)

50 % polyacrylic acid ester emulsion	160 parts by weight
Partially hydrogenated rosin (melting point: 60° C)	
	20 parts by weight
Water	20 parts by weight

The above ingredients were uniformly mixed, thereby formulating a first liquid.

(A second liquid)

The same as the second liquid of Working Example 1

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock for comparison purpose)

In the same manner as in Working Example 1, a lower layer having an average thickness of 10  $\mu\text{m}$  was formed from the aforesaid

first liquid, and an upper layer having an average thickness of 2.4  $\mu\text{m}$  was subsequently formed from the aforesaid second liquid, thereby obtaining heat-sensitive adhesive stock for comparison purpose.

The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was the same as that of the tackifier in the lower layer.

#### Comparative Example 2

(A first liquid)

The same as the first liquid of Working Example 3

(A second liquid)

The same as the second liquid of Working Example 6

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock for comparison purpose)

In the same manner as in Working Example 1, a lower layer having an average thickness of 10  $\mu\text{m}$  was formed from the aforesaid first liquid, and an upper layer having an average thickness of 10.6  $\mu\text{m}$  was subsequently formed from the aforesaid second liquid, thereby obtaining heat-sensitive adhesive stock for comparison purpose.

The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was 1.8 times that of the tackifier in the lower layer.

#### Comparative Example 3

(A first liquid)

The same as the first liquid of Working Example 3

(A second liquid)

The same as the second liquid of Working Example 1

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock for comparison purpose)

In the same manner as in Working Example 1, a lower layer having an average thickness of 15  $\mu\text{m}$  was formed from the aforesaid first liquid, and an upper layer having an average thickness of 2.7  $\mu\text{m}$  was subsequently formed from the aforesaid second liquid, thereby obtaining heat-sensitive adhesive stock for comparison purpose.

The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was 0.3 times that of the tackifier in the lower layer.

#### Comparative Example 4

(A first liquid)

50 % polyacrylic acid ester emulsion	100 parts by weight
Aliphatic petroleum resin (melting point: 70° C)	50 parts by weight
Water	50 parts by weight

The above ingredients were uniformly mixed, thereby formulating a first liquid.

(A second liquid)

The same as the second liquid of Working Example 6

In the above, the aliphatic petroleum resin is a tackifier but is not miscible with DCHP.

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock for comparison purpose)

In the same manner as in Working Example 1, a lower layer having an average thickness of 10  $\mu\text{m}$  was formed from the aforesaid first liquid, and an upper layer having an average thickness of 5.9  $\mu\text{m}$  was subsequently formed from the aforesaid second liquid,



thereby obtaining heat-sensitive adhesive stock for comparison purpose.

The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was the same as that of the tackifier in the lower layer.

#### Comparative Example 5

(A first liquid)

The same as the first liquid of Working Example 3.

(A second liquid)

50 % styrene/acrylic acid ester copolymer emulsion	/590
o- and p-toluene sulfonamide having an average particle size of 30 parts by weight	
5 $\mu$ m	85 parts by weight
Water	48 parts by weight
10 % aqueous solution of polyoxyethylene nonylphenolether	5 parts by weight

The above ingredients were uniformly mixed, thereby formulating a second liquid.

In the above, partially hydrogenated rosin and o- and p-toluene sulfonamide are not miscible.

In the same manner as in Working Example 1, a lower layer having an average thickness of 10  $\mu$ m was formed from the aforesaid first liquid, and an upper layer having an average thickness of 5.9  $\mu$ m was subsequently formed from the aforesaid second liquid, thereby obtaining heat-sensitive adhesive stock for comparison purpose.

The quantity of the solid plasticizer in the upper layer was the same as that of the tackifier in the lower layer.

### Comparative Example 6

(A first liquid)

The same as the first liquid of Working Example 3.

(A second liquid)

15 % organic solvent solution of polyacrylic acid ester

	100 parts by weight
DCHP having an average particle size of 5 $\mu\text{m}$	85 parts by weight
Organic solvent	200 parts by weight

When the above ingredients were mixed, the DCHP dissolved in the organic solvent, thereby formulating a uniform organic-solvent second liquid.

(Preparation of heat-sensitive adhesive stock for comparison purpose)

In the same manner as in Working Example 1, a lower layer having an average thickness of 10  $\mu\text{m}$  was formed from the aforesaid first liquid. Thereafter, the aforesaid second liquid was applied so as to set the dried thickness to an average of 5.9  $\mu\text{m}$ , at which point the second liquid caused the lower layer to swell and dissolve; as a result, a semipermanent tacky layer was formed.

Thus, an anti-blocking surface could not be obtained. The quantities of the solid plasticizer and tackifier were the same.

### Comparison Tests

The heat-sensitive adhesive stocks obtained in Working Examples 1 to 11 and Comparative Examples 1 to 6 were tested for anti-blocking property, tackiness, adhesion strength to olefin films, and tackiness over time. The test results are as shown in Table 1.

(Test Methods)

Anti-blocking property:

Two sample pieces were taken from heat-sensitive adhesive stock, and the coated side and the non-coated side were placed together. After a 500 g/cm<sup>2</sup> static load was applied to the sample pieces at 50° C for 30 minutes, the peeling condition was observed.

O: Separated without any crackling noise

r: Separated with crackling noise

X: Paper layer partially peeled off.

Tackiness:

Tested according to the J. Dow method, and the results are indicated with the ball numbers.

Adhesion strength to olefin films:

The surface of a test piece was heated at 120° C for 20 seconds so as to activate the surface tackiness, and this test piece was then adhered to non-treated polyethylene film.

Immediately after that, the adhesion strength was evaluated.

O: 500 g/15 mm or more

r: 100 g/15 mm or more to less than 500 g/15 mm

X: Less than 100 g/15 mm

(T-shape peeling, pull speed: 200 cm/minute)

Tackiness Over Time:

Three test pieces were prepared by adhering samples in the same manner as in the foregoing and left standing for 6 months at room temperature, at which point their adhesion strength was determined.

O: 500 g/15 mm or more

r: 100 g/15 mm or more to less than 500 g/15 mm

X: Less than 100 g/15 mm

• (T-shape peeling, pull speed: 200 cm/min)

Table 1

/591

組成と試験結果 (1)		実 施 例 (2)											比 較 例 (3)					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6
(4)	(粘着付与剤) (5)	85		50		85	50	50	50	50	50	50	20	50	50		50	50
	部分水素ロジン (重量部)		60		30													
	テルペンフェノール "															50		
	脂肪族石油樹脂 "																	
	(結合性) (6)																	
	ポリアクリル酸エステル																	
	エマルジョン (固型分重量部)	15	40	50		15	50	50	50	50	50		80	50	50	50	50	50
	エチレン酢酸ビニル共重																	
	合エマルジョン "				70													
	ポリアクリル酸エステル											50						
(8)	有機溶剤溶液 "																	
	(平均厚さ) (μm) (7)	10	10	15	10	12	15	7	10	10	10	10	10	10	15	10	10	10
	(固型可塑剤) (9)	85	70			85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85		85
	DCHP (重量部)			90														
	DPP "				50													
	DMIP "																	
	α-およびβ-トルエン																85	
	スルホンアミド "																	
	(固型可塑剤の平均粒径) (μm) (10)	2	5	5	8	4	5	5	5	5	5	5	2	5	2	5	5	5
	(結合剤) (11)																	
(13)	スチレン-アクリル酸エス																	
	テル共重合エマルジョン (固型分重量部)	15	30		50	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	ヒドロキシチエルセルロ																	
	ース水溶液 "			10														
	ポリアクリル酸エステル																	
	有機溶剤溶液 "																	15
	(平均厚さ) (μm) (12)	5.0	8.6	8.4	9.0	6.0	9.0	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	2.4	10.6	2.7	5.9	5.9	5.9
	固型可塑剤/粘着付与剤・重量比 (倍)	0.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0	1.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.6	0.9	1.0	1.0	1.0
	基 材 (14)	PET	PET	PET	PET	PET	合成	合成	紙	紙	紙	紙	PET	PET	PET	PET	PET	PET
	下層の施工方法 (15)	(21) (ダイレクトコート)	(18)	転写	転写	転写	転写	転写	転写	転写	転写	転写	D	D	D	D	D	D
(16)	試験 耐ブロッキング性 (17)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	粘着力 (玉No.)	10	12	16	18	10	18	18	18	18	10	16	2	12	0	0	2	18
	結 対オレフィンフィルム接着力	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	○
	果 経時粘着力	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	○

Table 1

Key:

- (1) Composition and Test Results;
- (2) Working Examples;
- (3) Comparative Example;
- (4) Lower Layer;
- (5) (Tackifier)
  - Partially hydrogenated rosin (parts by weight)
  - Terpene phenol (")
  - Aliphatic petroleum resin (")
- (6) (Bonding property [sic])
  - Polyacrylic acid ester
  - Emulsion (solid-content parts by weight)
  - Ethylene/vinyl acetate (")
  - Ethylene/vinyl acetate
  - Copolymer emulsion (")
  - Organic-solvent solution of polyacrylic acid ester (")
- (7) (Average thickness) ( $\mu\text{m}$ )
- (8) Upper Layer
- (9) (Solid plasticizer)
  - DCHP (Parts by weight)
  - DPP (")
  - DMIP (")
  - o- and p-toluene sulfonamide
- (10) (Average particle size of solid plasticizer) ( $\mu\text{m}$ )
- (11) (Binder)
  - Styrene/acrylic acid ester copolymer emulsion (solid content parts by weight)
  - Hydroxyethyl cellulose aqueous solution (")
  - Polyacrylic acid ester organic-solvent solution (")
- (12) (Average thickness) ( $\mu\text{m}$ )
- (13) Solid plasticizer/tackifier weight ratio (times)
- (14) Substrate
- (15) Lower layer application method
- (16) Test Re-sult
- (17) Anti-blocking property
  - Tackiness (ball No.)
  - Adhesion strength to olefin films
  - Tackiness over time
- (18) Synthetic paper
- (19) Paper
- (20) Treated paper
- (21) Direct coat
- (22) Transfer.

(Evaluation)

As is evident from Table 1, the heat-sensitive adhesive stock of the present invention has excellent anti-blocking property; therefore, it requires no release liner for winding up or stacking it. If one simply heats its surface, the stock exhibits semipermanent tackiness activity, and its adhesion to polyolefin films, such as polyethylene, polypropylene, etc., is excellent. After the adhesion, it remains adhered semipermanently.

As is evident from Comparative Example 1, when the proportion of the tackifier content in the lower layer is less than 30 % by weight, tackiness, adhesion strength to olefins, and tackiness over time are extremely poor even if the upper layer contains the same quantity of an impalpable solid plasticizer. As is evident from Comparative Examples 2 and 3, when the ratio of the solid plasticizer and tackifier is out of the range specified by the present invention, the results are unsatisfactory. Comparative Examples 4 and 5 are cases in which the solid plasticizer and the tackifier are immiscible, and all but the anti-blocking property are unsatisfactory in these cases. In Comparative Example 5 was attempted the formation of a DCHP film over the upper layer [sic] using an organic-solvent solution of DCHP, but the tackifier in the lower layer was activated at the time of application, thus forming a tacky surface. In other words, no anti-blocking layer was formed.